

高集積プラズマ合成に向けた遷移金属ダイカルコゲナイド原子層シートの合成機構解明

著者	李 超
雑誌名	東北大学電通談話会記録
巻	87
号	2
ページ	96-99
発行年	2019-03
URL	http://hdl.handle.net/10097/00126506

博士学位論文要約（平成 30 年 9 月）

高集積プラズマ合成に向けた遷移金属ダイカルコゲナイド原子層シートの合成機構解明

李 超

指導教員：金子 俊郎， 研究指導教員：加藤 俊顕

Elucidation of Growth Mechanism for Atomically Thin Transition Metal Dichalcogenide towards Highly-integrated Synthesis with Plasma Technology

Chao LI

Supervisor: Toshiro KANEKO, Research Advisor: Toshiaki KATO

Transition metal dichalcogenide (TMD) is regarded as one of the most promising semiconductor materials, which has very high potential to be applied for the next generation flexible optoelectronic devices. To realize the practical application of TMD based devices, high quality and large size crystal synthesis is the key point. In this study, to fabricate large size TMD crystal, the detailed growth mechanism of TMD was systematically investigated. First, real-time growth images of WS_2 was successfully obtained by developing the in-situ thermal CVD instrument. The in-situ experimental results indicate the maximum growth speed of WS_2 crystal can be reached up to $\sim 1.8 \times 10^3$ nm/s at the initial growth stage. Second, diffusion length of the precursor for WS_2 growth can be experimentally obtained by using Au dot technology. The precursor used for WS_2 growth has extremely long diffusion length (L_d) reached up to ~ 1 mm. Third, quadrupole mass analyzer (Q-mass) was also introduced to measure the precursor species for WS_2 growth. Through the comparison of experimental results with DFT calculation, it is found that WS_2 can be the dominant precursor for the growth of WS_2 .

1. 序論

遷移金属原子とカルコゲン原子から構成される二次元シート材料である遷移金属ダイカルコゲナイド (Transition Metal Dichalcogenide: TMD) は、グラフェンと同様な原子オーダー厚みに加え可視光領域に対応したバンドギャップを持つ次世代半導体材料である¹⁾²⁾。特に、単層の TMD は直接遷移バンド構造による明瞭な蛍光 (Photoluminescence: PL) 特性を有しているため、次世代の透明フレキシブル光電子デバイス材料として非常に注目されている。しかし、TMD は新規材料であるため、応用上重要である大結晶合成、高品質合成、及び位置選択合成等の高度集積化合成を可能とする手法が開発されていない³⁾⁴⁾。これに対し我々は、これまでプラズマプロセスをナノ材料合成に活用することで、類似の原子層物質であるカーボンナノチューブやグラフェン、及びグラフェンナノリボンに対して高度集積化合成を実現している。そこで本研究では、プラズマプロセスを TMD に対しても活用し、高度集積化合成を実現することを最終目的とし、これに向け重要な第一ステップとなる基盤研究を行った。具体的には、プラズマプロセスへ展開する前段階として、これまで明らかにされていない熱化学気相堆積 (Chemical Vapour Deposition:

CVD) 法による TMD の合成機構解明に取り組んだ。さらに本研究で明らかにした合成モデルをもとに、TMD 合成におけるプラズマプロセス貢献の可能性を検討した。

2. 研究方法・実験装置

本研究における TMD の合成は、TMD の核発生成点を制御する目的で、ナノスケールの Au ドットを基板上にあらかじめ配置した基板に対して行った (図 1 (a)、(b))。Au ドットの作製は電子ビーム (Electron Beam: EB) リソグラフィ技術と真空蒸着法の組み合わせ

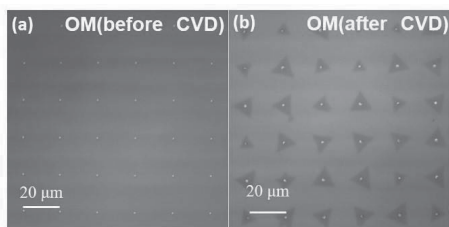


図 1 (a) Au ドットの SiO_2/Si 基板の OM 画像。
(b) Au ドット基板を用いて CVD 合成した高集積 WS_2 の OM 画像。

せで行った。TMD の熱 CVD 合成は大気圧下において石英管内部で行った。合成装置には三つの高温反応領域があり、それぞれは硫黄を昇華させるための上流側の硫黄ヒーター、酸化遷移金属粉末 (WO_3) を昇華させる電気炉中心領域、及び TMD 成長を行う電気炉下流側の領域である。合成された TMD 材料の評価は、光学顕微鏡 (Optical Microscope: OM)、走査型電子顕微鏡、PL・ラマン分光分析装置、原子間力顕微鏡等を用いて行った。また、TMD 結晶合成に関する素過程を理解するため、第一原理による計算を行った。

3. TMD の合成機構解明

3.1 TMD 成長のその場観測

TMD 結晶の合成機構解明に向けて重要な物理パラメータを明らかにするため、TMD 結晶成長のその場観測装置開発に取り組んだ。石英チューブ内部に光学カメラを設置することは非常に困難であり、TMD 結晶成長のその場観測に関する成功例は報告されていない。そこで本研究では、石英管上部から光学カメラで観測可能するため電気炉外部での TMD 合成を試みた。電気炉外部で TMD 合成が可能な温度まで加熱するために追加ヒーターを設置し、合成基板温度を最適化した結果、光学観測可能な電気炉外部にて Au ドットから TMD 結晶を合成することに成功した (図 2 (a)-(c))。そこで、合成反応中 Au ドット領域をその場観測したところ、リアルタイムで TMD 結晶が成長する様子を観測することに成功した。得られたその場観測結果から結晶成長に関する詳細な解析を行ったところ、結晶成長の初期段階において結晶サイズが急劇に増加し、その後成長速度が低下し結晶サイズが飽和することが明らかになった。また、結晶成長速度 (v) は結晶サイズ (L) の増加と共に低下すること、さらに結晶成長初期では成長速度が 1.8×10^3 nm/s 程度の高速成長することがそれぞれ明らかとなった (図 2 (d))。また、TMD 結晶成長の特徴を理解するために結晶成長のモデルを構築し、 v と L の関係 (式-1) の導出を行った。

$$v(t) = L \left\{ \left(\sqrt{1 + \frac{4\sqrt{3}\alpha_{\text{WS}_2} A}{L}} \right) - 1 \right\} \quad (1)$$

ここで α_{WS_2} と A は WS_2 のユニットセル面積とフィッティングパラメータをそれぞれ示す。この理論式は、 v が L の増加により低下する実験結果と良い一致を示

した (図 2 (e))。この結果、その場観測を基に構築した WS_2 結晶の成長モデルの妥当性が実証されたとと言える。

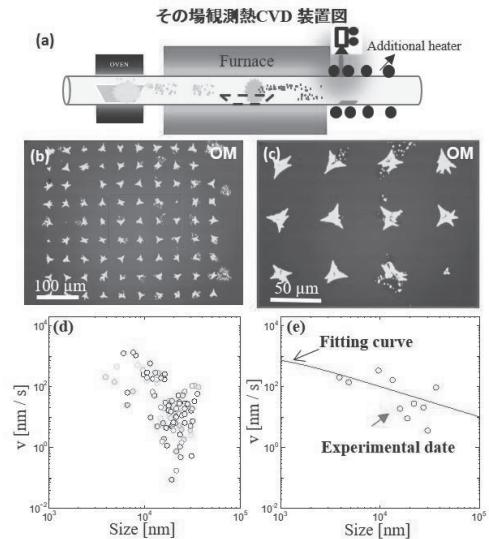


図 2 (a) その場観測 CVD 装置概略図。(b, c) その場観測 CVD 装置で合成された TMD の (b)OM 画像と(c)その高倍率画像。(d) 12 個の異なる結晶から抽出した結晶成長速度とサイズのプロットと(e) 典型的な 1 つの結晶に関する実験結果と理論曲線のフィッティング結果。

3.2 前駆体拡散機構の解明

TMD は二次元拡散モデルで成長する結晶であるため成長前駆体の拡散長 (L_d) の実測は合成機構の解明において非常に重要となる。本研究では、基板上の成長前駆体の L_d を測定するために、成長前駆体の拡散を制御するための拡散防止壁手法を考案した。図 3 (a) に表しているように、同一の成長基板上に異なる拡散防止壁長 (L_{BW}) を持つ拡散防止壁を設置し、また、拡散防止壁内部の核形成を制御するために、拡散防止壁の中心に一つの Au ドット触媒を配置した。ここで、Au ドットに寄与できる成長前駆体の拡散範囲を制御することによって TMD 結晶成長に寄与できる成長前駆体の量に変化し、それで TMD の L が変化すると予測できる (図 3 (c))。そこで、EB リンググラフィにより拡散防止壁と Au ドットの複数のセットを同一の成長基板に配置し熱 CVD 合成を行った。その結果、拡散防止壁内部において Au

ドットの上から TMD が合成することが判明し、 L_{BW} の異なる Au ドットから合成された TMD の L も変化することが明かとなった (図 3 (b)、(d))。そこで、 L_{BW} と TMD サイズの関係をプロットすると、 L_{BW} の増加に伴い L が増加し、その後飽和にすることが確認され、これは二次元拡散モデルから予想した結果と非常に良い一致を示すことが判明した。そこで、この実験結果から成長前駆体の L_d を算出した結果、 L_d は約 $1000\text{ }\mu\text{m}$ となることが判明した (図 3 (d))。これは、同様の二次元拡散成長をすることが知られている他の結晶に比べ 1000 倍以上長い拡散長である。この様に Au ドット技術と拡散防止壁を用いた独自の手法により、 WS_2 成長前駆体の基板上 L_d を実験的に測定することに世界で初めて成功した。さらに、異なる温度領域で算出した L_d の結果より、成長前駆体の基板表面との結合エネルギー (E_{des}) は 1.82 eV 程度であることが判明した。また、前述のその場観測の実験結果を理論式でフィッティングした結果と今回明らかにした L_d の値を用いることで、熱 CVD 合成中に気相から成長基板へ流入するフラックス (Γ_0) が約 8.8×10^{-6}

$\text{s}^{-1}\text{nm}^{-2}$ ということも明らかになった。

3.3 前駆体の同定

前述の長い L_d を持つ前駆体を同定するために、四重極質量分析器 (Q-mass) を用いて合成中気相における成長前駆体の組成の同定を試みた。その結果 TMD の熱 CVD 合成中に多種類のタングステン化合物 WS 、 WS_2 、 WS_2O 、 WS_2O などの成長前駆体候補の存在が確認された。さらに、第一原理計算により各分子と基板に用いた SiO_2 との E_{des} を計算した結果、 E_{des} が分子の種類により大幅に変化することが明かとなった。得られた計算結果の中で実験的に得られた E_{des} (1.82 eV) と近い値を持つ分子を探すと、 WS_2 分子が E_{des} ($\sim 1.44\text{ eV}$) と最も実験値に近いことが判明した。つまり WS_2 結晶の合成に寄与する成長前駆体として WS_2 分子が最も有力であることが明かとなった。

3.4 TMD の合成機構解明

本研究では、金ドット基板を用いた熱 CVD 合成における TMD 合成機構解明に向けて取り組み、以下の素過程を定量的に明らかとした。まず、TMD の結晶成長にあたって、高温反応場により原材料の WO_3 粉末と硫黄粉末は固相から気相まで昇華され、 WO_3 と S は気相内での化学反応によって多種類の硫化タングステン化合物が生成される。約 $8.8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}\text{nm}^{-2}$ の成長前駆体フラックスが気相中から基板まで供給される。その中で WS_2 分子は基板上で滞在時間 0.2 ms 程度の間 L_d ($\sim 1\text{ mm}$) の広範囲を拡散し、TMD 成長の前駆体として積極的に寄与する。前駆体と Au ドット触媒が衝突することで、Au ドットから WS_2 結晶の核形成が発生する。結晶成長の初期段階において $1.8 \times 10^3 \text{ nm/s}$ 程度の高速成長を行う。その後、 v が L の増加によって低下し最終的に、 L が飽和する。

上記の判明した定量的合成モデルに基づき、TMD 合成におけるプラズマプロセスの可能性の検討を行った。前述では、第一原理計算より、成長前駆体の組成により E_{des} が大きく変化することが判明した。プラズマプロセスはラジカルの組成を変化させる効果がよく知られており、TMD 合成中にプラズマプロセスを追加することで、 WS_2 分子よりさらに大きい E_{des} を持つ前駆体 (WS など) の生成が可能となるため、 L の更なる増大に非常に期待できることが明かに

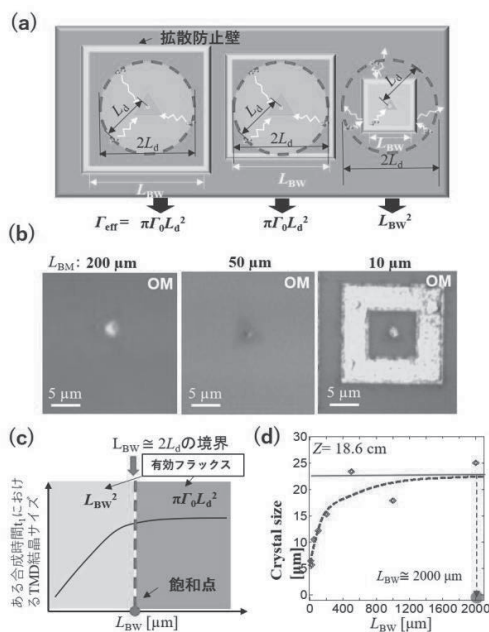


図 3 (a)拡散防止壁手法の模式図、及び(b)異なる L_{BW} 構造中に合成した WS_2 の OM 画像。拡散防止壁基板を用いて合成された TMD 結晶の(c) TMD 結晶サイズと L_{BW} の依存性の予測図、及び(d)実験的に得られた結晶サイズと L_{BW} の依存性。

なった。また、本研究で導出した TMD 合成機構の妥当性を検証するために、合成機構を活用した大結晶合成に取り組んだ。これまでの実験結果から、フィッティング因子 A の増加により v が高まり、 L が増加できる可能性が示唆された。また、理論式から L_d あるいは前駆体流入フラックス(Γ_0)を高めることで A を増加可能であることが分かる。そこで Γ_0 を増やすことによる結晶サイズの増大を試みた。

図 4 (a)に示すように従来型の熱 CVD 合成プロセスでは、一定の温度で TMD 合成を行うため、 Γ_0 は気相状態のみに依存した物理パラメータである。これに対し、合成中に基板温度を一時的に冷却し気相から流入する前駆体フラックスの基板に対する付着効率を高める手法(急速冷却熱 CVD (RCCVD))を考案した。これにより、疑似的に Γ_0 を増大させることが可能である。

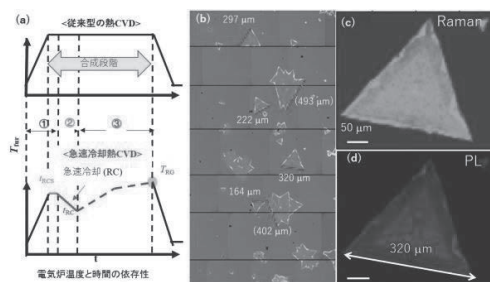


図 4 (a)従来型の熱 CVD 合成法と RCCVD 法の電気炉温度とプロセス時間の比較。(b) RCCVD 合成法によりシリコン基板上に合成された WS_2 の光学顕微鏡画像。(c、d) $320 \mu\text{m}$ の単層単結晶 WS_2 の(b)Raman と(c)PL マッピング像。

RCCVD 合成法を用いて急速冷却開始時間(t_{RCS})、急速冷却時間(t_{RC})、及び再合成温度(T_{RG})を最適化した合成結果を図 4 (b- g)に示す。図 4 (b)は SiO_2/Si 基板上に合成された WS_2 の光学顕微鏡像であり、 $320 \mu\text{m}$ 程度の単層単結晶 WS_2 の合成、及び複数の $400 \mu\text{m}$ を超える単層多結晶 WS_2 の成長が確認できた。また、図 4 (c)と(d)は巨大単層単結晶 WS_2 ($\sim 320 \mu\text{m}$)のラマンスペクトル(図 4 (c))と PL スペクトル(図 4 (d))の空間マッピング像であり結晶全体に渡って空間的に一様に高品質の単層 WS_2 が合成されていることが分かる。巨大サイズの単層単結晶 TMD 合成を目指す世界中の研究グループの最大 L と比べた結果、RCCVD 合成法によって合成された約

$320 \mu\text{m}$ の単層単結晶 WS_2 は、絶縁基板上に合成された結果としては、世界最大サイズを持つことが明らかとなった。絶縁基板上に直接大結晶が合成できた結果は、転写等を必要とせず半導体デバイス応用への展開が容易であるため産業応用に向けた貢献が期待できる。

以上の実験結果は、本研究で導出した“ A を増加させることで L が増加できる”という合成モデルの妥当性を実証したものである。

4. 結論

本研究では、高集積プラズマ合成に向けた遷移金属ダイカルコゲナイド原子層シートの合成機構解明を目的に研究を行い、以下のことが明らかになった。その場観測実験において TMD 成長のその場観測に初めて成功した。リアルタイムで結晶成長を実測した結果から、Au ドットから全ての TMD 結晶がほぼ同時に成長開始することが判明した。また、結晶の初期成長速度は $1.8 \times 10^3 \text{ nm/s}$ 程度の高速成長速度で成長し、 L が大きくなるに伴い、 v が低下することが明らかになった。さらに、TMD 結晶成長を記述可能な成長モデルの構築に成功した。前駆体 L_d の実測では、Au ドット技術と拡散防止壁を用いた独自の手法により、 WS_2 結晶成長に寄与する前駆体 L_d の実験的測定に初めて成功した。また、前駆体 L_d が最大 $\sim 1 \text{ mm}$ に達することを初めて明らかとした。その場観測実験結果を理論モデルでフィッティングし、さらに実測した L_d を用いることで、気相からの前駆体流入フラックスが $\sim 8.8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ であることが判明した。前駆体の同定では、TMD の熱 CVD 合成中に様々な成長前駆体が存在することが示唆され、その中で WS_2 分子は 0.2 ms 程度の滞在時間で、長い距離 L_d ($\sim 1 \text{ mm}$)を拡散し、TMD 結晶成長に積極的に寄与する前駆体であることが明らかとした。

文献

- 1) T. Kato and R. Hatakeyama, Nature Nanotechnol. **7** (2012) 651.
- 2) T. Kato and R. Hatakeyama, ACS Nano **6**, 8508 (2012).
- 3) T. Akama, W. Okita, R. Nagai, C. Li, T. Kaneko, and T. Kato, Sci. Rep. **7**, 11967 (2017).
- 4) C. Li, Y. Yamaguchi, T. Kaneko, and T. Kato, Appl. Phys. Express **10** (2017) 075201.